

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27444

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/11	5 0 2	7124-2H	
	1/08	A	7369-2H	
	1/14	F	7369-2H	
	7/075	5 1 1	7124-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 T

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-261270

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(31)優先権主張番号 5 8 2 5 7 0

(32)優先日 1990年9月14日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(31)優先権主張番号 6 3 7 9 0 3

(32)優先日 1991年1月7日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(71)出願人 391007161

エヌ・シー・アール・コーポレイション

NCR CORPORATION

アメリカ合衆国 45479 オハイオ, デイ  
トン サウス バターソン プールバード  
1700

(72)発明者 デリル デー. ジェイ. オールマン

アメリカ合衆国 80920 コロラド, コロ  
ラドスプリングス, ゼファ ドライブ  
2825

(74)代理人 弁理士 西山 善章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ基材非反射性平面化層

(57)【要約】

【目的】半導体シリコンウェーハ等の基板上に非反射性平面化層を与えるのに使用する、炭素含有量の高い染色したスピンオンガラス組成物である。

【構成】本スピンオンガラス組成物は、光を吸収する有機染料を含んだ架橋したポリオルガノシロキサンポリマー溶液を含む。このポリオルガノシロキサンポリマーは少なくとも30原子量%の炭素とアミノオルガノトリアルコキシランとを含有する。このアルコキシ群は1ないし4の炭素原子を有する。

【効果】これらの層はこれに設けたパターンをエッチングすることによりハードマスクとして使用できる。これらのハードマスクは多重層レジスタストとして使用し、またリトグラフィーマスクの作成に使用することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋ポリオルガノシロキサンと350℃-500℃で安定な光吸収性の染料との溶液を含む染色したスピニングガラス組成物であって該ポリオルガノシロキサンが少なくとも30原子量パーセントの炭素とアミノオルガノトリアルコキシランとを含有し、該アルコキシ群が1-4の炭素原子を含むことを特徴とする染色したスピニングガラス組成物。

【請求項2】 基板上に非反射性平面層を含むハードマスクであって該非反射性平面層が請求項1の染色したスピニングガラスから誘導されたものであり、該基板の複数箇所が予定パターンをした該非反射性平面層の複数部分間に露呈されていることを特徴とするハードマスク。

【請求項3】 ハードマスクを製造する方法であって、

(a) 染色スピニングガラス組成物から誘導された非反射性平面層状のシリカ基材層を基板上に積層させるステップであって、該染色スピニングガラス組成物が架橋ポリオルガノシロキサンと光吸収性無機染料との溶液を含み、該ポリオルガノシロキサンが少なくとも30原子量パーセントの炭素とアミノオルガノトリアルコキシランとを含有し、該アルコキシ群が1-4の炭素原子を有するようにされた組成物析出ステップと、

(b) 該シリカ基材層上に実質的に一様なフォトレジスト物質層を析出するステップと、

(c) 該フォトレジスト層の複数部分に光を予定パターン状に照射するステップと、

(d) 該光照射によって区別される部分を除去し、下層のシリカ基材層の複数部分を露出させるべく該フォトレジストを現像するステップと、

(e) 該フォトレジスタストの該照射された部分と実質的に同一のパターン状に下層基板を露出させるべく下層のシリカ基材層の該露出部分のエッチングを行うステップとを含むハードマスク製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体デバイスの製造におけるフォトリソグラフィ処理に使用する非反射性平面層を与える塗布液に関する。この層は在来フォトレジスタストよりもエッチング速度が小さいのでプラズマエッチング用のハードマスクとして機能する。

【0002】

【従来の技術】 より高速の集積回路を実現したいという要請が高まるにつれ、多重金属層を備えたデバイスの開発の必要性が緊急化している。これらの開発には基板上の不均一地形を平面化し、その後上に積みするフォトレジスタスト物質層等の厚さ変化を最小限にするための平面化物質層の利用が必須である。一様な層のフォトレジスタスト物質層を与える必要性はデバイスの大きさが小さくなるに連れて高まっている。

【0003】 下層の基板の地形は光子の反射によってフ

ォトリソグラフィ処理において光学的干渉を起こす可能性がある。照射ビームの反射を防止するために反射防止塗料が使用されてきた。この反射防止層中には基板からの反射に起因する解像度喪失を防止するため、染料を含めることが従来行われている。

【0004】 従来方法では平面化と反射防止は別個の層により与えられている。フォトリソグラフィ法では特に有機性平面化層が使用される。これは平面化層が最上層のフォトレジスト層のパターンを下層に良好にパターン転送できなければならないからである。フラー他に対する米国特許第4557797号はポリメチルメタクリレート平面化層の使用を開示している。バンパロン他に対する米国特許第4621042号は半導体表面の平面化のためにオルトクレソールノボラック樹脂の使用を開示している。有機平面化層に適当な染料を溶解することはしばしば困難なので、これまでは染料を含んだ別個の層が反射防止塗料として使用される。通常、染料を含んだ有機組成物が反射防止塗布剤として使用される。

【0005】 そこで平面化および光吸収の両方を果たす層を製造できる組成物を与えることが望ましい。

【0006】 スピニングガラス (spin-on glass、回転成型したガラス) 組成物は、金属回路網間の絶縁層として使用する等、いろいろの他の処理をする場合の平面化層として使用されている。この組成物は半導体ウェーハに塗布され、回転され、乾燥されて固体層を形成する。その後、この層は高温で硬化されると、堅い(ガラス様の)シリカを基材とする層(以下シリカ基材層と言う)を形成する。

【0007】 スピニングガラス成分についていろいろの組成が試みられたにも拘わらず、大抵のスピニングガラス組成物の製造および使用には多数の制限が存在する。とりわけ、爾後の処理による表面の損傷、粘着性の乏しさ、在庫許容期間の短さがこれらの組成物の平面化層としての利用性を限られたものとしている。スピニングガラス層の脆弱性による厚さ制限も指摘されている。

【0008】 フォトレジスト用の平面化層として用いる場合のスピニングガラス組成物の別の制限は、この層のプラズマエッチング速度を制御することが困難なことである。このため最上層のフォトレジスタスト層から下層の金属層へパターンを転写するときに凹部や欠損が発生し、パターン解像度の喪失を来す。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明はフォトリソグラフィ処理に使用できる非反射性平面化層を与えるスピニングガラス組成物を与えることを課題とする。

【0010】 本発明の別の課題はそのような組成物から得られる層に爾後の処理に適したパターンを生成する方法を与えることである。

【0011】 本発明のさらに別の課題は本発明のスピ

オングラス組成物から得られるパターン層（パターン化された層）を含むハードマスクを与えることである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のスピンオングラス組成物は、光を吸収する有機染料を含んだ架橋したポリオルガノシロキサンポリマー溶液を含む。このポリオルガノシロキサンポリマーは少なくとも30原子量%の炭素とアミノオルガノトリアルコキシランとを含有する。このアルコキシ群は1ないし4炭素原子を有する。

【0013】半導体基板上にパターン層を形成する方法も本発明により与えられる。この方法は局所構造を有する半導体基板上に金属導体層を積層すること、および実質的に平面状の非反射表面を与えるに充分な厚さのスピンオングラス層を該導体層上に積層することが含まれる。ここで該スピンオングラス層は本発明の組成物から得られるものである。次いでフォトレジト材料がそのスピンオングラス層上に積層される。このフォトレジストの複数部分に光を照射し、現像し、その部分を除去して下層の導体材料部分を露出する。次いでスピンオングラスの露出された部分をエッチングし、下層の導体材料部分を露出する。

【0014】本発明のハードウェアマスクは、基板と本発明のスピンオングラス組成物から得られるシリカ基材層のパターンとを含む。この基材層はその露出部分をエッチングすることによりパターン化される。

【0015】

【実施例】本発明の染色スピンオングラス組成物は染料を含む架橋したポリオルガノシロキサンの溶液である。このポリオルガノシロキサンは少なくとも30原子量%の炭素とシラン定着剤を含有する。染料としてはチタニウムオキサライド $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、および $\text{Sc}_2\text{O}_3$ のような無機染料が好ましい。その理由はこれらは90℃を超える温度でも安定に留まるからである。有機染料は一般的にスピンオングラスが350℃ないし500℃で硬化されるときに安定でなくなる。ポリマーに対する染料の重量比は約0.5:1ないし3.5:1である。

【0016】ポリマー中に高い炭素量を含めるためには架橋されたポリオルガノシロキサンの主鎖はアルコキシランの混合体から誘導される。その一部またはすべてが有機基、好ましくは $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -アルキル基およびフェニル基で置換される。この炭素含有量はポリマー鎖に含まれる有機置換アロコキシラン数によって決定される。

【0017】好ましい置換基はメチル基およびフェニル基である。これらの置換基はシリカとの高い結合エネルギーを示し、スピンオングラス層が硬化中に高温にさらされても分解しない。エチル基、プロピル基、およびブチル基の様な他のアルキル置換基はこの分解を回避できる場合または無視できる場合には採用できる。

【0018】好ましい実施例では、前記架橋したポリ

オルガノシロキサン（以下、架橋ポリオルガノシロキサンという）は置換基としてメチル基およびフェニル基の両方を有する。シロキサンポリマー上にフェニル基のみを有するスピンオングラス組成物は従来のエッチング装置でエッチングが困難な層を与える。メチル基対フェニル基の比は1:1ないし1:3の範囲にあることが望ましい。最も好ましいのは架橋したポリオルガノシロキサン中のシリカ原子の一部が、これに結合されたメチル置換基およびフェニル置換基の両方を有することである。これは架橋ポリオルガノシロキサンをメチルフェニルアロコキシランから誘導することにより達成できる。そのような架橋ポリオルガノシロキサンはその後の処理におけるクラッキングに対して優れた耐性を持つ塗布層を与える。

【0019】有機成分含有量が高いことは染色したスピンオングラス組成物中に使用した架橋ポリオルガノシロキサン中のシラノール量の低下およびアルコキシ量の低下に寄与する。好ましくはシラノール量は1.4重量%未満、アルコキシ量は0.1重量%未満とする。これらの値の低さもまたポリマー中の架橋に起因する。

【0020】架橋したポリオルガノシロキサンの炭素量は熱重力解析（thermal gravimetric analysis）で決定できる。この解析方法は一定重量の標本を熱解析計内でゆっくり加熱して分解することにより行われる。次に残留する重量を当初重量と比較し、得られた差を失われた有機物質の量と決定する。

【0021】本発明による染色スピンオングラス組成物に使用する架橋ポリオルガノシロキサンにはシラン定着剤が含まれる。これらのシランは有機樹脂とガラス、砂またはフィラー等の無機媒体との間の粘着性を改善するのに工業界で良く知られている。これらのシラン定着剤は置換基に二つの型がある。一つはシリコン原子に直接結合された有機官能基であり、もう一つは酸素を介して結合された $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -アセトキシ等の有機基である。これらのアルコキシ/アセトキシ群は架橋したポリオルガノシロキサン中にシランを含めることを許容する。有機官能基シランは三つの $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -アルコキシ群を有することが望ましく、またそれらはエトキシまたはメトキシ基であることが最も望ましい。

【0022】市販されているシラン定着剤はアミノ有機官能群、ウレイド有機官能基またはグリシドオキシ有機官能基群である。アミノオルガノトリ（ $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ）アルコキシランが好ましい。その例としてガンマ-アミノプロピルトリエトキシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシラン、N-ベータ-（アミノエチル）-ガンマ-アミノプロピルトリエトキシランおよびN-ベータ-（アミノエチル）-N-ベータ-（アミノエチル）-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシランがある。最も好ましい有機官能基シラン定着剤はガンマ-アミノプロピルトリエトキシランである。

【0023】アミノオルガノトリ ( $C_1-C_4$ ) アルコキシランは架橋したポリオルガノシロキサン<sup>10</sup>の10-50重量%程度含まれることが好ましい。この程度の含有が顕著な架橋を与える。こうして得られるポリマーの特徴は、架橋化に起因するポリオルガノシルセスキオキサン (polysilsesquioxane) ポリマーであることである。本発明のスピンオングラス組成物に使用する架橋オルガノポリシロキサンは「立方オクタマー (cubical octamer)」構造体、二重鎖「梯子 (ladder)」構造体、またはその両者とコンシステント構造を有することができる。エー・ジェー・バリー他は「無機ポリマー」(ストーンおよびグラハム編集、ニューヨーク州アカデミックプレス、1962年発行、195頁) 第5章にこれらの構造について説明している。これらは各シリコン原子に唯一つの有機群を有するトリアルコキシランの三官能基性<sup>10</sup>に由来する複雑な構造をしている。テトラアルコキシランおよびジオルガノアルコキシランをこれらのポリマーに含めることができるが、ポリマーはかなりの部分、三官能シランから誘導される。

【0024】本発明の染色スピンオングラス組成物に使用する架橋ポリオルガノシロキサンポリマーの重量平均分子量は約2000ないし約20000以上の範囲である。ポリマー分子量に関する唯一の制限はポリマーが不活性有機溶媒に溶解可能でなければならないこと、および一様な塗布を許すため形成された溶液の粘性が十分に低くなければならないことである。

【0025】本発明の染色したスピンオングラス組成物においては架橋したポリオルガノシロキサンおよび染料は溶液状であり、全固体量の重量比が濃度5ないし40重量%であることが好ましく、5ないし20重量%であることが最も望ましい。適当な溶媒にはモノハイドリックアルコール、ポリハイドリックアルコールおよびグリコールエーテルが含まれる。次に掲げるのは適当なモノハイドリックアルコールの例である。1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、および1-フェノール。適当なポリハイドリックアルコールおよびオリゴメリックアルコールは、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。これらのアルコールの混合体もまた適当である。これらのアルコール類も適当である。乾燥を行なうため、不活性有機溶媒は250℃未満、好ましくは80℃より高い沸点を有するべきである。N-ブタノールおよびイソプロピルの使用が好ましい。

【0026】本発明の染色したスピンオングラス組成物はペーハーが3ないし7の範囲、好ましくは6ないし6.7の範囲にある。有機酸または過酸化水素により酸

性ペーハーが与えられる。好ましい酸は酢酸である。染色したスピンオングラス組成物の粘性は5ないし20重量%の固体含有時、約3.5ないし9センチストークスの範囲にあることが望ましい。もしも粘性が低すぎると、厚みのあるスピンオングラス層を得るためには多重塗布が必要となる。もしも粘性が高すぎると、基板を塗布する際に一様性を達成することが困難となる。

【0027】本発明の染色スピンオングラス組成物は安定である。すなわち一年以上にわたって周囲温度の下で粘性が増大しない。

【0028】本発明による上記スピンオングラス組成物は有機溶媒中に少なくとも30重量%の炭素を含むポリオルガノシロキサンを溶解することにより用意される。この溶媒は好ましくは沸点が250℃未満、好ましくは80℃より高いモノハイドリックアルコール、ポリハイドリックアルコールまたはグリコールエーテルである。適当な溶媒種は上記のものである。N-ブタノールおよびイソプロピルアルコールが好ましい。

【0029】炭素含有量の高いポリオルガノシロキサンはアルコキシラン類の混合体をコヒドロ化することにより得られる。アルコキシラン類のいくつかまたはすべてを有機基で、好ましくは $C_1-C_4$ -アルキル基およびフェニル基で、置換する。本発明のスピンオングラス組成物中のポリマーの先駆物質として、これらのポリオルガノシロキサンは所望レベルのメチルおよびフェニル置換体を含む。したがって上記架橋ポリオルガノシロキサンにおいてはメチル対フェニルの比は1:1ないし1:3の範囲であることが好ましい。さらにこれらのポリオルガノシロキサンはメチルおよびフェニル群の両方が結合したシリコン原子を含む。

【0030】本発明の方法に使用するポリオルガノシロキサンは線形でもよく、またポリシルセスキオキサンポリマーに留まるかぎり、顕著な架橋数を有してもよい。それらは不活性有機溶媒に溶解可能である限り、構造および分子量に関する制限はない。

【0031】スピンオングラス組成物を与える本発明の方法においては、二つ以上のポリオルガノシロキサンを使用することができる。しかしながら一貫性ある構造を保証するためには混合物を使用しないことが好ましい。

【0032】本ポリオルガノシロキサンのしらノール含有量は低い。これは有機成分量が高いため、また場合によっては架橋度が高いためである。好ましくはシラノール含有量は13重量%未満であり、アクコキシ含有量が10重量%未満であることが望ましい。

【0033】好ましいポリメチルフェニルシロキサン中の炭素含有量は約40-50原子量%の範囲である。しかしより高い炭素含有量を持つポリオルガノシロキサンも適当である。

【0034】溶解したポリオルガノシロキサンはアクカリ状態下において、シラン定着剤、好ましくはアミノオ

ルガノトリ-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルコキシラン、最も好ましくはガンマ-アミノプロピル-トリエトキシランと反応される。アミノオルガノトリ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシランは溶液に基材を添加するまでもなく充分にアルカリ性である。このシラン定着剤は非アルカリ性である場合、反応を促進するため揮発性有機アミンを導入することが期待される。この反応媒体のベーパーは9以上であることが好ましい。

【0035】このポリオルガノシロキサンと反応されるシラン定着剤の量は非常に広範囲にわたることができる。しかしポリオルガノシロキサンに対するシランの重量比を0.11:1ないし1:1の範囲にすることが望ましい。

【0036】上記反応媒体のベーパーは反応を減速したいときまたは停滞させたいときは減小させる。反応時間は反応速度に依存する。反応速度は温度および圧力により影響される。室温で2時間以上進行する反応がスピノングラス組成物の生成に有効である。

【0037】反応を実質的に低下させるにはベーパーは7未満に、しかし3.0以上にすべきであり、こうすると酸を触媒とするヒドロ化が進む。好ましいベーパーの範囲は5ないし約7であり、最も好ましくは6ないし6.7である。これは酢酸または過酸化水素等の有機酸を添加することにより達成できる。酢酸の使用が好ましい。

【0038】一旦反応が停止されてから使用前に当該組成物を好ましくは約一週間熟成することが望ましい。また0.2ミクロンテフロンフィルター等のサブミクロンフィルターで溶液を濾過し、反応中に形成したすべての沈殿物を除去することが好ましい。こうするとこの組成物はその後一年以上の期間、安定に留まる。

【0039】染料は定着剤との反応を行う前に溶液に添加でき、また有機酸あるいは過酸化水素の後に添加できる。

【0040】本発明の染色したスピノングラス組成物は従来のスピノ塗布技術により基板に塗布することができ、その場合基板(ウェーハ)はスピノングラス組成物の一様な層を生ずるべく1000rpm以上で回転される。スピノ法、ローラ塗布法、浸漬-引揚げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、ブラシ法その他の方法を含めて任意の公知方法を適当に使用できる。適当な基板としては半導体、シリコンウェーハ、ガラス板、金属板その他これに類するものがある。

【0041】層の厚さは本スピノングラス組成物の粘性を変えることにより変更できる。多重塗布により500オングストロームを超える非反射性平面化層を得ることができる。スピノングラス組成物は次いで約200℃にウェーハを加熱して乾燥される。塗布層が乾燥された後、塗布された基板は約350℃-500℃の温度に加熱してスピノングラス塗布層を硬化させ、滑らかな

非反射性平面化層を形成する。染色したスピノングラス組成物は一旦乾燥されたときは収縮性が小さいことが好ましい。上下(鉛直)方向に15%程度の収縮は許容可能であるが、約10%以下に収縮を抑えることが望ましい。これは本好ましい実施例で容易に得られる。

【0042】本発明の染色スピノングラス組成物は500オングストローム以上の非反射性平面化層を与えることができ、またその後の処理においてクラッキングあるいは欠損を起こすことなく5000オングストローム以上の非反射性平面化層を与えることができる。

【0043】本発明の染色スピノングラス組成物により与えられる非反射性平面化層はCHF<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>でエッチングを行う間も酸素に対する極めて強い耐性を示す。特に架橋したポリオルガノシロキサンが多数のフェニル基を含む場合はこの耐性が顕著である。

【0044】本発明の染色スピノングラス組成物はまた、この組成物層の予定領域をプラズマエッチングすることによりパターン化できるハードマスクを与える。これらのハードマスクは導電層等の下層をパターン化するための多重レジストの一部を形成することができる。またこれらの層はリトグラフィックマスクを与える準備として透明基板上に与えることもできる。

【0045】パターン化すべき一つの層上に配置する多重層レジストは、本染色スピノングラス組成物により与えられるハードマスクとフォトレジスト層のみだけでできる。ハードマスクとその下層との間もしくはフォトレジスト物質との間に中間層を置くことが望ましい。中間層は別のスピノングラス組成物が適当である。

【0046】ハードマスクは基盤上に本発明の染色スピノングラス組成物から誘導されるシリカ基材層を初めに積層することにより得られる。この層は実質的に平坦な頂部表面を有することが好ましい。このシリカ基材層上に実質的に一様なフォトレジスト物質の層が積層される。このフォトレジストは次いで予定パターン状に光を照射され、その部分を除去して下層のシリカ基材層を露出させるべく現像される。次いでフォトレジスト内に形成した前記予定パターンと実質同型のパターン状に下層の基板が露出されるまでこのシリカ基材層の露出部分をプラズマでエッチングする。

【0047】下層基板の露出領域は次いでもしもエッチング等の処理がさらに必要であればすることができる。処理が完了すると、ハードマスクは代表的な場合O<sub>2</sub>プラズマでエッチングにより除去される。シリカ基材層はエッチングに対して抵抗性があり、エッチングの速度は制御できるので、パターン欠損はほんの僅かである。

【0048】具体例

#### 例1

染色スピノングラス組成物は52gのポリメチルフェニルシロキサンポリマーを800mlのN-ブタノールに溶解した。このポリマーはイリノイ州オーウェン社か

ら固体片で入手した。ポリマーのシラノール量は約13重量%ないし14重量%で、エトキシ量は約8重量%であった。初期標本の熱重力計解析で40原子量%以上であることが決定された。この解析では標本は重量を測ってから毎分2℃の割合で600℃まで加熱し、周囲温度まで同じ速度で冷却した。冷却後に残留量が測定され、損失重量が炭素含有量と決定された。ある量の酸化アルミニウムが樹脂標本と共に加熱されたが、熱重力計解析では重量損失も利得もないことが示された。

【0049】ポリオルガノシロキサンが30分内にNブタノールに溶解された。その後、7.2mlのガンマ-アミノプロピトリエトキシランが1分以内に攪拌しながらビペットで添加された。シランはユニオンカーバイド社からA1100の記号で販売されているシラン溶液から蒸留された。この溶液は反応期間中一定温度(23℃)に保たれた。この溶液は約8時間攪拌され続け、その後7.0mlの酢酸(電子グレード)が添加された。溶液中に沈殿物が形成された。

【0050】酢酸添加後、ベーパーは約6.5に低下した。約40gのTi(IV)ブトキサイドがこの溶液に添加された。このTiは溶液中でTiO<sub>2</sub>に変化する。この溶液は一週間熟成され、その後テフロンフィルターで0.2ミクロンまで濾過して沈殿物を除去した。この溶液の固体濃度は約6重量%で、粘性は約4センチストークスであった。生成されたポリメチルフェニルシルセスキオキサンポリマーはシラノール含有量が約1.5%で、アルコキシ含有量が0.1%未満であった。

【0051】スピンオンガラス層:約1gの溶液が直径4インチのシリコンウェーハに塗布された。このウェーハはスピナー上で速度1000rpmで約3秒回転され、次いで約30秒間、4500rpmで回転された。組成物は泡沫の形成も膨れもなく一様にウェーハを塗布できた。次いでこのウェーハをエリブソメーター(Ellipsometer)に移し、ウェーハの数箇所厚さおよび屈折\*

\*率を決定した。屈折率は代表的な値として平均値約1.5であり、平均厚さは約1500オングストロームであった。この測定に続いてウェーハはホットプレートに移され、塗布層乾燥のため約1分間約200℃に加熱された。塗布層の厚さと屈折率が再びエリブソメーターで測定され、上下(鉛直)方向の収縮率が計算された。これは約10%未満が代表的であった。

【0052】全厚さにして4000ないし10000オングストロームの範囲になるまで多重層塗布が反復された。

【0053】所望の厚さが得られたとき、ウェーハは管状炉に移され、60分間窒素雰囲気中で約400℃に加熱された。次いでウェーハの中心はエリブソメーターにより測定され、ウェーハの屈折率が測定され、厚さは9箇所測定した。これらの値の平均値を塗布層厚さおよび屈折率とする。屈折率は約1.49が代表でである。厚さは4000ないし9000オングストロームの範囲内にあった。塗布層にヒビ割れやピンホールは全く検出されなかった。塗布層は同一シロキサンポリマーを含有する染料なしのフィルムとほぼ同じエッチング速度を有する。そのようなスピンオンガラス層で行うエッチング方法を以下に例示する。

【0054】エッチング方法:上記の方法で用意したシリカ基材フィルムで染料を含まないものをアブライドマテリアル社のAME8110「リアクティブイオンエッチャー」内でCHF<sub>3</sub>およびO<sub>2</sub>でエッチングした。これらのフィルムのエッチング速度は染料を含むフィルムの場合とほぼ同一である。酸素流量率を変えて多数の標本についてエッチング速度を決定した。二つの市販のスピンオンガラス組成物(染料含有せず)から得られるシリカ基材フィルムのエッチング速度も酸素流量率を変えて決定された。これらの結果を以下の表に要約する。

【0055】

表1

エッチング速度(オングストローム/分)

O <sub>2</sub> 流量率 SCCM	本例* (300℃)	ACC <sup>1</sup> 108 (425℃)	ACC <sup>1</sup> 110 (425℃)
4			150
5		120	175
6	60		
7		190	225
8	75		
9		280	350
10	110		
13	160		
15	220		
17	225		

注1 Acc 108 = 染料を含有しないAccuglass 108  
(アライドケミカル社)

注2 Acc 110 = 染料を含有しないAccuglass 110  
(アライドケミカル社)

\* このフィルムは染料を含有しない。

\*【0056】表1のデータは本発明の組成物により製造されたシリカ基材層が、CHF<sub>3</sub>でエッチングを行うときに酸素濃度をいろいろに変えても高い抵抗を持つことを示している。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ブライアン アール、 リー  
アメリカ合衆国 80908 コロラド、コロ  
ラドスプリングス、エジヤトン ロード  
10625